

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-017221  
 (43)Date of publication of application : 25.01.1988

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

(21)Application number : 61-157674  
 (22)Date of filing : 03.07.1986

(71)Applicant : TAKI CHEM CO LTD  
 (72)Inventor : YAMAMOTO SHIN  
 NISHIKURA HIROSHI  
 TERAO YUKIO

## (54) CRYSTALLINE TITANIUM OXIDE SOL AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the titled sol composed of ultrafine particles, having excellent purity and dispersibility, etc., and stabilized with an alkaline ion, by reacting a water-soluble titanium compound with an alkali and subjecting the produced gel to hydrothermal treatment at a high temperature.

**CONSTITUTION:** A water-soluble titanium compound (e.g. titanium tetrachloride) is made to react with an alkali metal hydroxide or carbonate and/or an ammonium compound to obtain a gel. The gel is filtered and washed to remove impurities, added with a water-soluble alkali (e.g. ammonium hydroxide) and subjected to hydrothermal treatment at  $\geq 100^\circ \text{ C}$  to obtain crystalline anatase titanium oxide sol stabilized with alkaline ion and having particle diameter of  $\leq 500\text{\AA}$ . The obtained titanium oxide sol is useful for the delustering of artificial fiber, coating of paper, etc., as well as a raw material for IR-reflection multi-layer film, catalyst, piezoelectric material, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-17221

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 G 23/053

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月25日

審査請求 有 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-157674

⑰ 出 願 昭61(1986)7月3日

⑮ 発明者	山 本 伸	兵庫県加古川市神野町石守575-60
⑮ 発明者	西 倉 宏	兵庫県加古川市別府町新野辺1469
⑮ 発明者	寺 尾 幸 雄	兵庫県神戸市灘区篠原南町2-4-17
⑮ 出 願人	多木化学株式会社	兵庫県加古川市別府町緑町2番地

## 明細書

## 1. 発明の名称

結晶質酸化チタンゾル及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 粒子径500μm以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル。
- (2) 水溶性チタン化合物とアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び/又はアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを100°C以上で水熱処理することからなる粒子径500μm以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾルの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、アルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンゾル及びその製造方法に関する。

酸化チタンは、顔料、ペースト改良剤、温度センサー、赤外線反射多層膜、触媒、圧電体(チタ

ン酸塩)の原料、二酸化チタン被覆雲母等の多方面の分野に於て使用されている工業材料である。(従来の技術)

これらの用途に用いられる酸化チタン原料粉末は、通常イルメナイトに硫酸を加え、その硫酸塩の加水分解により先ずメタチタン酸を得る。そしてこれをろ過、乾燥、焼成する方法(硫酸法)、硫酸の代わりに塩酸を用いる塩酸法、或いは無水塩化チタンを気相で熱分解させる方法等により生産されている。

しかし、これらの方法により得られた酸化チタン粉末は、一般に粒子径が粗く、また不均一であり、特に均一細緻性を要求される分野への適用については問題があった。

一方、無水塩化チタンを気相で熱分解させ製造する方法が知られているが、この方法は微細な均一粒子が得られる反面、粒子の分散性が悪く、水等の溶媒に分散させると、経時と共に沈降分離することで問題がある。

また、特開昭59-223231号記載の内容によれば、

噴霧法による酸化チタンの型造の際、焼成によりルチル型への転位を促進するため、植物質として添加されるものと基本的に同一であるものをチタニアソルと云っている。

しかし、このものはその製造方法から明らかに、微粒子酸化チタンの製造中間体として得られるチタニアソルとして、多量の酸を含むことから、本発明の結晶質酸化チタンソルとは異なるものである。

従って、赤外線反射多層膜、触媒、圧電体用原料、二酸化チタン被覆雲母等に適用する場合には、これらの二酸化チタン粉末では、純度、粒度、分散性に於て充分でなく、問題が残されているのが現状である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らはこれらの実情に鑑み、純度、粒度、分散性等の諸特性に於て優れる結晶質の酸化チタンソルを得べく、観察研究を重ねた結果、新規なアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソルを見出し、本発明を完成した

酸チタンを水に加え、加水分解を行うことにより得る方法が提案されている。また別に、チタンアルコキシドを各種の手段で加水分解し、ソルを得る方法も提案されている。

しかし、これらの方針により得られるソルは何れもその結晶形が無定形か或いはチタンの水酸化物であり、アナターゼ型の結晶質酸化チタンソルではない。

これに対し、本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質酸化チタンソルはアナターゼ型の結晶形をもち、且つこれが500μ以下という極めて微細なコロイド粒子を水溶液状態で供与し、安定なソル溶液を形成するものである。

非晶質からなる従来のソルは、化織、合織等の脱消しや、製紙のコーティングに用いた場合には、基材の耐熱性が低いため、非晶質ソルを結晶化させることができなかった。しかし本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質酸化チタンソルは、このような基材に結晶質のものを乾燥程度の低温処理でコーティングできることより、耐熱

ものである。

(問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、アルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソル及びその製造方法に関するものである。本第一の発明は、粒子径500μ以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソルであり、また、本第二の発明は、水溶性チタン化合物とアルカリ金属の水酸化物又は炭酸塩、及び/又はアンモニウム化合物とを反応させゲルを生成させた後、これを100°C以上で水熱処理することからなる粒子径500μ以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソルの製造方法に関するものである。

(作用)

先ず、本第一の発明である粒子径500μ以下のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソルについて詳細に説明する。

従来、酸化チタンのソルを製造する方法として、無機チタン塩水溶液を原料とし、これに含まれる酸根を何等かの方法により除去するか、或いは乳

品性、耐水性が非晶質のものに比べ著しく向上し、広範な条件下での使用が可能となるものである。

このようなソルは従来全く知られていなかったものであり、酸化チタン系複合材料の適用分野に於て、新たな用途を生み出すものである。

その特徴を挙げれば次の通りである。

第一に、本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型ソルは、無定形ソルに比べて高濃度なソルで得ることができ、酸化チタンシリカの多層赤外線反射膜を作成するような場合、一回のコーティングで所望の膜厚や反射性能を得ることができる。

第二に、本発明のアルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソルは、ソルの安定性に優れているので、従来の二酸化チタン粉末ではコーティング等の作業の際に、均一な膜形成が困難であったのに比べ、本発明品では長期間の保存後もソルが均一に分散し、均一なコーティング膜が得られる。

しかも500μ以下という超微細粒子であるから、酸

もその結晶化度は著しく低く、無定形の性質が残り、本発明の目的を達成することができない。更し、本発明の結晶質酸化チタンソルの各用途に応じて処理条件を選択し、所望する粒子径のソルを得ることができ、その制御が水熱処理条件の選択によって可能である点が本発明の大きな特徴である。

## (実施例)

以下に本発明の実施例を掲げ、更に説明を行うが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、%は特にことわらない限り、全て重量%を示す。

## 実施例1

四塩化チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 2%)2000gにアンモニア水(NH<sub>3</sub> 2%)2212g (NH<sub>3</sub>/Cl当量比1.3)を攪拌下で添加し、ゲルを生成させた。これをろ液中に塩素イオンが認められなくなる迄ろ過水洗し、TiO<sub>2</sub> 10%、NH<sub>3</sub> 0.1%のゲルを得た。このゲル400gに、NH<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>モル比0.2となるよう水酸化アンモニウム(NH<sub>4</sub> 4.5%)11.2gを添加し、

ル2758gを得た。このゲルを水で希釈し、TiO<sub>2</sub> 3%としたゲル400gに水酸化ナトリウムをNa/TiO<sub>2</sub>モル比0.08となるように添加し、これをオートクレーブに入れ、第1表に示したような処理条件で処理を行い、本発明のソルを得た。尚、このソル液のpHは11.3であった。

これらのX線回折結果を第1表に示し、また実施例2のX線回折図を第1図に示した。

更に、X線回折の結果からScherrerの式

$$t(\text{\AA}) = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

但し、t:粒子径(Å)

λ: λ = 1.542 Å(CuKα)

β: 半値幅(ラグアン)

cos θ: 2θ = 25.3°とした

により粒子径を算出した。

粒子径は、電子顕微鏡観察結果からの粒子径とScherrerの式からの粒子径がほぼ一致していた。

また比較例として、上記のゲルを同量三ッロフ

これをオートクレーブに入れ、160°Cで4時間の水熱処理を行ない、本発明のソルを得た。尚、このソル液のpHは10.8であった。

またこのソルをTiO<sub>2</sub> 1.0%に希釈し、静置したところ、1ヶ月後の分散安定率は99%であった。更に、電子顕微鏡観察によるコロイド粒子径は195Åであり、X線回折の結果はアナターゼ型結晶質であった。

尚、分散安定率は1ヶ月後にソル液の上層部からサンプリングした後のTiO<sub>2</sub>濃度を測定し、次式により算出した。

$$\text{分散安定率(%)} = \frac{\text{1ヶ月後のTiO}_2\text{濃度}}{\text{初期のTiO}_2\text{濃度}} \times 100$$

## 実施例2～4

四塩化チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 3%)10000gと重炭酸ナトリウム水溶液(Na 2%)18135g (Na/Cl当量比1.05)を、水5000gを予め添加した反応槽に攪拌を行なながら同時に添加した。

生成したゲルを水洗、ろ過し、TiO<sub>2</sub> 10.8%のゲルを得た。

ラスコに入れ、マンドルヒーターで第1表記載の条件で処理した。結果を第1表に示した。

第1表

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
水熱処理温度(°C)	110	180	120	95
水熱処理時間(hr)	24	2	6	68
結晶形	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ	無定形
粒子径(Å)	200	110	78	----

## 実施例5

炭酸ナトリウム水溶液(Na 1%)10000gに硝酸チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 1%)8515g(Na/NO<sub>3</sub>当量比1.02)を、攪拌しながら添加した。得られたゲルを充分に水洗し、硝酸がウエットケーキ中に残留していないことを確認後、これを水で着脱し、TiO<sub>2</sub> 8%のスラリーを得た。

次いで、このスラリー400gにNH<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>モル比0.2となるように25%のアンモニア水5.4gを添加し、200°Cで4時間の水熱処理を行ない、本発明のソルを得た。

この本発明のソルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は89%であった。

## 実施例6

実施例5と同様に、炭酸ナトリウム水溶液と硝酸チタン水溶液によりゲルを得た。このゲルスラリー(TiO<sub>2</sub> 8%)の400gに、NH<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>モル比0.02となるようにモノエタノールアミン0.49gを添加し、200°Cで4時間の水熱処理を行なうことにより、ソルを得た。その結果、液PHは9.4であったが、このものはソル状態を示さなかった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例2で得た本発明アルカリ性イオンで安定化された結晶質アナターゼ型酸化チタンソルの50°C乾燥物のX線回折図である。

特許出願人 多木化学株式会社

ル液PHが11.5である本発明のソルを得た。

この本発明のソルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は89%であった。

## 実施例7

硝酸チタン水溶液(TiO<sub>2</sub> 3%)2000gとアンモニア水(NH<sub>3</sub> 3%)2212g(NH<sub>3</sub>/NO<sub>3</sub>当量比1.3)を攪拌しながら添加し、ゲルを生成させた。

これをろ液中に硝酸イオンが認められなくなる迄ろ過水洗し、TiO<sub>2</sub> 10.6%、NH<sub>3</sub> 0.29%のゲルを得た。

このゲル400gに、(NH<sub>3</sub>+Na)/TiO<sub>2</sub>モル比0.3となるように炭酸水素ナトリウム7.6gを添加し、これをオートクレーブに入れ、250°Cで2時間の水熱処理を行ない、ソル液PHが10.3の本発明のソルを得た。

この本発明のソルは、X線回折の結果アナターゼ型結晶形を有し、粒子径は180Åであり、また分散安定率は96%であった。

また比較のために、上記と同様にゲルを得た後、ろ過水洗を全く行なわずにオートクレーブ処理を

